

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05112766 A**(43) Date of publication of application: **07.05.93**

(51) Int. Cl.

C09J175/04
C08G 18/08
C08G 18/40

(21) Application number: **04098766**(22) Date of filing: **24.03.92**(30) Priority: **25.03.91 JP 03 86055**(71) Applicant: **SUNSTAR ENG INC**

(72) Inventor: **TORII KOSUKE**
MORI MASAHIRO
OKAMOTO KOICHI

(54) **SOLVENT-BASED TWO-PACK ADHESIVE AND BASE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title adhesive which can exhibit excellent adhesiveness in bonding a composite member such as a member made of an olefin-resin- impregnated wood fiber by using a base comprising a specified polyurethane compound and a curing agent comprising a specified compound.

CONSTITUTION: The title adhesive comprises a base comprising a hydroxy- terminated polyurethane compound

obtained by reacting a polyol (e.g. ethylene glycol) with a polyurethane reaction product terminated with an active isocyanate group and obtained by reacting a saturated polyester polyol (e.g. polyhexamethylene adipate polyol) with a hydrophilic component containing a hydrophilic group and at least two NCO-reactive functional groups (e.g. 2,2- dimethylolpropionic acid) and a diisocyanate compound (e.g. hexamethylene diisocyanate) and a curing agent comprising a polyisocyanate compound (e.g. triphenylmethane triisocyanate).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 1 2 7 6 6

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 5 月 7 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F B	8620 - 4 J		
C 0 8 G 18/08	N F S	8620 - 4 J		
18/40	N D V	8620 - 4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4

(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平 4 - 98766	(71) 出願人	390008866 サンスター技研株式会社 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 3 月 24 日	(72) 発明者	鳥井 浩助 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 3 - 86055	(72) 発明者	森 正仁 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社内
(32) 優先日	平 3 (1991) 3 月 25 日	(72) 発明者	岡本 浩一 大阪府高槻市明田町 7 番 1 号 サンスター技研株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

(54) 【発明の名称】 溶剤系 2 液型接着剤及びその主剤

(57) 【要約】

【構成】 飽和ポリエステルポリオール (1)、親水性基と、イソシアネート基と反応し得る少なくとも 2 個の官能基とを有する親水性成分 (2)、及び、ジイソシアネート化合物 (3) を反応させて得られる分子末端に活性イソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物と、ポリオール (4) とを反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリウレタン化合物 (A) を含有する主剤と、硬化剤としてのポリイソシアネート化合物 (B) とからなる。

【効果】 従来の溶剤系接着剤では接着が不充分であったオレフィン系樹脂含浸木質繊維製部材等の複合部材を大きな接着力で接着することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】飽和ポリエステルポリオール(1)、親水性基と、イソシアネート基と反応し得る少なくとも2個の官能基とを有する親水性成分(2)、及び、ジイソシアネート化合物(3)を反応させて得られる分子末端に活性イソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物と、ポリオール(4)とを反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリウレタン化合物(A)を含有する主剤と、硬化剤としてのポリイソシアネート化合物(B)とからなる溶剤系2液型接着剤。

【請求項2】前記主剤がポリエステルポリウレタンゴムを含有する請求項1記載の溶剤系2液型接着剤。

【請求項3】被着体の少なくとも一方が親水成分含有部材である請求項1記載の溶剤系2液型接着剤。

【請求項4】飽和ポリエステルポリオール(1)、親水性基と、イソシアネート基と反応し得る少なくとも2個の官能基とを有する親水性成分(2)、及び、ジイソシアネート化合物(3)を反応させて得られる分子末端に活性イソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物と、ポリオール(4)とを反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリウレタン化合物(A)を含有する溶剤系2液型接着剤用主剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、2液(主剤及び硬化剤)を使用直前に混合するタイプの溶剤系2液型接着剤に係わり、特に、麻パルプ等の木質繊維を、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)等のポリオレフィン系樹脂からなるバインダーで結着してなる部材と軟質塩化ビニル樹脂シートとの接着において、大きな初期接着力及び常態接着力を発現するウレタン系の溶剤系2液型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、例えば軟質塩化ビニル樹脂シートとオレフィン系樹脂含浸木質繊維製の基材との接着においては、ポリエステルポリウレタンゴムなどの溶剤系接着剤が用いられていたが、充分な接着性能が得られなかった。

【0003】そこで、鋭意研究した結果、本発明者らは、上記基材中に含まれる親水基を多く含む木質繊維に対する接着剤の親和性を向上させれば、結果的に接着剤と基材との接着性も向上するとの知見を得た。

【0004】本発明はかかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、被着体がオレフィン系樹脂含浸木質繊維製部材の如き、従来の溶剤系接着剤では接着することが不充分であった複合部材である場合において、優れた接着力を示す溶剤系2液型接着剤を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

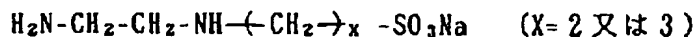
の本発明に係る溶剤系2液型接着剤は、飽和ポリエステルポリオール(1)、親水性基と、イソシアネート基と反応し得る少なくとも2個の官能基とを有する親水性成分(2)、及び、ジイソシアネート化合物(3)を反応させて得られる分子末端に活性イソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物と、ポリオール(4)とを反応させて得られる分子末端に水酸基を有するポリウレタン化合物(A)を含有する主剤と、硬化剤としてのポリイソシアネート化合物(B)とからなる。

10 【0006】本発明における飽和ポリエステルポリオール(1)としては、特に制限されずに用いることができ、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート等のテレフタル酸系ポリエステル、ポリエチレンイソフタレート、ポリテトラメチレンイソフタレート等のイソフタル酸系ポリエステル等の芳香族ポリエステル；ポリエチレンオキサレート、ポリトリメチレンオキサレート、ポリテトラメチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリオクタメチレンオキサレート、ポリデカメチレンオキサレート、ポリイコサメチレンオキサレート、ポリイコサメチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリテトラメチレンスクシネート、ポリヘキサメチレンスクシネート、ポリデカメチレンスクシネート、ポリイコサメチレンスクシネート、ポリデカメチレングルタレート、ポリイコサメチレングルタレート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリデカメチレンアジペート、ポリイコサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンピメレート、ポリデカメチレンピメレート、ポリイコサメチレンピメレート、ポリエチレンスベレート、ポリヘキサメチレンスベレート、ポリデカメチレンスベレート、ポリイコサメチレンスベレート、ポリヘキサメチレンアゼレート、ポリデカメチレンアゼレート、ポリエチレンセバケート、ポリテトラメチレンセバケート、ポリペンタメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリデカメチレンセバケート、ポリイコサメチレンセバケート等の直鎖脂肪族系ポリエステルが挙げられる。飽和ポリエステルポリオール(1)の好適な分子量は、1,000~5,000である。

【0007】本発明における親水性成分(2)は、イソシアネート基と反応し得る少なくとも2個の官能基を末端又は側鎖に有し、且つ、生成するポリウレタン化合物に親水性を付与するべく、 $-COOH$ 、 $-COONa$ 、 $-COONH_4$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 等の親水性基を分子内に少なくとも1個有するものである。かかる親水性成分(2)の具体例としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)の他、下記の化1、化2に示すスルホン酸系や、化3、化4、化5に示すカルボン酸系等のアニオン系親水性付与物質、及び、下記の化6、化7に示すカチオン系親水性付与物質が挙げられる。

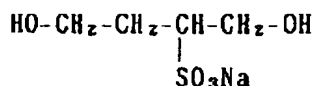
【0008】

* * 【化1】



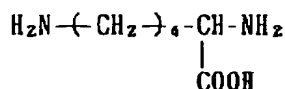
【0009】

【化2】



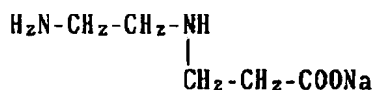
【0010】

【化3】



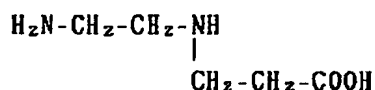
【0011】

【化4】



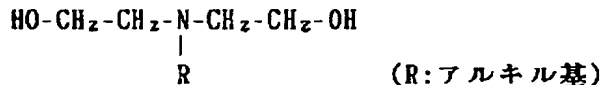
【0012】

【化5】



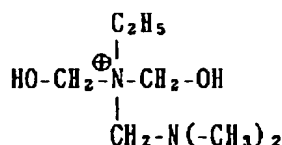
【0013】

【化6】



【0014】

【化7】



【0015】本発明におけるジイソシアネート化合物(3)は、これを上記2成分、すなわち飽和ポリエステルポリオール(1)及び親水性成分(2)と反応させ、且つ、両端にイソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物を得るために使用される。かかるジイソシアネート化合物(3)としては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、m-キシリレンジイソシアネート(XDI)等の脂肪族又は芳香族ジイソシアネート及びこれらの水添化合物が挙げられる。

【0016】本発明におけるポリオール(4)は、上記ポリウレタン系反応生成物の末端にあるイソシアネート基を水酸基に変換して、硬化剤(ポリイソシアネート化合物(B))によりウレタン結合を介して架橋硬化可能

にするためのものである。かかるポリオール(4)の好適な具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール、エタノールアミン、ブタンジオール等の低分子量化合物が挙げられる。本発明における飽和ポリエステルポリオール(1)、親水性成分(2)、ジイソシアネート化合物(3)、及び、ポリオール(4)の好適な配合割合は、飽和ポリエステルポリオール(1) nモルに対して、親水性成分(2) n±1モル、ジイソシアネート化合物(3) 2n+2モル、ポリオール(4) 2モルである。また、ポリウレタン化合物(A)の好適な分子量は、5,000~100,000、より好ましくは10,000~50,000である。

【0017】本発明における溶剤系硬化剤としてのポリイソシアネート化合物(B)としては前記ジイソシアネート化合物(3)の具体例として挙げた化合物及びその誘導体が挙げられる。その他、HDIのトリメチロールプロパン(TMP)アダクト3量体やイソシアヌレート3量体等のHDI誘導体、MDIのTMPアダクト3量体、クルードMDI等のMDI誘導体、TDIのTMPアダクト3量体やイソシアヌレート3量体等のTDI誘導体、IPDIのTMPアダクト3量体やイソシアヌレート3量体等のIPDI誘導体、XDIのTMPアダクト3量体やイソシアヌレート3量体等のXDI誘導体、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオホスフェート、トリスフェニルメタントリイソシアネート(バイエル社製、商品名「デスモジュールR」)を用いることも可能である。本発明における主剤と硬化剤との好適な混合割合は、イソシアネート基/水酸基(NCO/OH)換算で、1~10の範囲が好適である。

【0018】上述の如く、本発明に係る溶剤系2液型接着剤の主剤は、凝集力が大きいポリエステルポリオール成分と、親水成分含有部材に対する親和性が大きい親水性成分とを分子中に含有してなるものである。このため、これを主剤とする本発明に係る接着剤は、オレフィン系樹脂含浸木質繊維製部材等の親水成分含有部材の接着に用いて特に好適である。なお、初期凝集力を向上させるために、従来溶剤系接着剤用として広く使用されているポリエステルポリウレタンゴムを配合するにしてもよい。このポリエステルポリウレタンゴムの好適な配合量は、ポリウレタン化合物100重量部に対して0~500重量部である。

【0019】本発明に係る溶剤系2液型接着剤の主剤は、例えば次に示すステップ①~④により製造される。

【ステップ①】飽和ポリエステルポリオール(1)を、加熱手段及び還流器を備える反応器内で、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、キシレン、トルエン等の有機溶剤に溶かす。

〔ステップ②〕親水性成分(2)をステップ①で得た有機溶液に投入し、40～100℃に昇温保持する。

〔ステップ③〕ジイソシアネート化合物(3)をステップ②で得た液に投入し、2～12時間、攪拌しながら結合反応させて分子末端に活性イソシアネート基を有するポリウレタン系反応生成物を得る。必要に応じてアミン類や有機錫化合物等の触媒を加えてもよい。

〔ステップ④〕ポリオール(4)をステップ③で得たポリウレタン系反応生成物の溶液液に加え、2～12時間攪拌しながら付加反応させ、ポリウレタン系反応生成物の末端イソシアネート基を水酸基に変換してポリウレタン化合物(A)からなる主剤を得る。

【0020】上記本発明における主剤の製造方法は一例を示したものであり、上記製造方法以外の方法によって製造されたものを排除する趣旨でないことは勿論である。以上のようにして得た主剤を、使用の際に硬化剤と攪拌混合して接着剤とし、これを被着体に塗布し、常温ないし加熱硬化させれば、強固な接着が実現される。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるも*

*のではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】(1)主剤の作製

①ポリウレタン化合物(A)-1の合成

ポリヘキサメチレンアジペートポリオール(平均分子量Mw:約2000)を、加熱手段及び還流器を備える反応器内で、トルエンに溶かした後、さらに2,2-ジメチロールプロピオン酸を投入して、80℃まで昇温保持した。次いで、HDIを加えて10時間反応させた後、さらにエチレングリコールを加えて10時間反応させ、ポリウレタン化合物(A)-1を得た。

②ポリウレタン化合物(A)-2の合成

2,2-ジメチロールプロピオン酸を加えなかったこと以外は、上記(1)①と同様にしてポリウレタン化合物(A)-2を得た。ただし、NCO/OHは上記(1)①と同じ比率になるように反応させて合成した。表1に上記(1)①及び②において使用した各原料の使用量(単位:グラム)を示す。

【0023】

【表1】

	ポリウレタン化合物 (A)-1	ポリウレタン化合物 (A)-2
ポリエステル	100	100
トルエン	100	100
DMPA	4.5	...
HDI	20	11
エチレングリコール	2	2

(注) 単位:グラム

【0024】(2)実施例1～4及び比較例1～3

(実施例1)ポリエステルポリウレタンゴム(バイエル社製、商品コード「デスモコール500」)100グラムと、ポリウレタン化合物(A)-1)50グラムとを攪拌混合しつつアセトン850グラムに溶かし主剤を調製した。次いで、この主剤1000グラムに、硬化剤としてのデスモジュールR(トリスフェニルメタントリイソシアネート)を50グラム加えて攪拌混合し、接着剤を調製した。

(実施例2)デスモコール500に代えてポリエステルポリウレタンゴム(バイエル社製、商品コード「デスモコール530」)を同量使用したこと以外は、実施例1

と同様にして、接着剤を調製した。

(実施例3)デスモコール500に代えてポリエステルポリウレタンゴム(バイエル社製、商品コード「デスモコール540」)を同量使用したこと以外は、実施例1と同様にして、接着剤を調製した。

(実施例4)ポリウレタン化合物(A)-1)50グラムをアセトン150グラムに溶かし主剤を調製した。次いで、この主剤200グラムに、硬化剤としてのデスモジュールRを10グラム加えて攪拌混合し、接着剤を調製した。

(比較例1)ポリウレタン化合物(A)-1に代えてポリウレタン化合物(A)-2を同量使用したこと以外

は、実施例1と同様にして、接着剤を調製した。

(比較例2) ポリウレタン化合物(A)-1に代えてポリウレタン化合物(A)-2を同量使用したこと以外

は、実施例2と同様にして、接着剤を調製した。

(比較例3) ポリウレタン化合物(A)-1に代えてポリウレタン化合物(A)-2を同量使用したこと以外 *

*は、実施例3と同様にして、接着剤を調製した。表2に、上記実施例1～4及び比較例1～3において使用した各成分の使用量(単位: グラム)をまとめて示す。

【0025】

【表2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
デスモコール500	100	100
デスモコール530	...	100	100	...
デスモコール540	100	100
ポリウレタン化合物(A)-1	50	50	50	50
ポリウレタン化合物(A)-2	50	50	50
アセトン	850	850	850	150	850	850	850
デスモジュール R	50	50	50	10	50	50	50

(注) 単位: グラム

【0026】 (3) 接着力の評価試験

下記の試験方法により各接着剤の初期接着力及び常態接着力を測定した。すなわち、各接着剤を基材(PP樹脂含浸木質繊維ボード、100×100mm寸法)に塗布量150g/m²でスプレー塗布した後、80°Cで2分間乾燥した。この基材のスプレー塗布面側に、140°Cで4分間加熱しておいた表皮材(サンスター技研社製軟質塩化ビニル樹脂ボード、商品名「オルシアMP677」、100×100mm寸法)を貼り合わせて、0.5Kg/cm²の圧着力で10秒間圧着してサンプル1～4及び比較サンプル1～3を得た。次いで、各サンプルを25mm巾に切断して4個の試験片とし、それぞれを長手方向に10mmだけ剥離させた後、引張り試験機に取付け、200mm/分の速度で180°剥離し

て剥離強度(Kg/25mm)を求め、4個の試験片についての平均を算出して接着力とした。結果を表3に示す。

【0027】表3中、初期接着力は、圧着後、室温で10分間放置した後測定した結果を示し、常態接着力は、圧着後、室温で1日放置した後測定した結果を示す。また、同表中、MBは表皮材が破壊したことを示し(Material Break)、CFは接着剤層が破壊したことを示し(Cohesive Failure)、またAFは基材と接着剤層間の界面において破壊したことを示す(Adhesive Failure)。

【0028】

【表3】

	サンプル				比較サンプル		
	1	2	3	4	1	2	3
初期接着力	2.2 CF	2.3 CF	2.4 CF	1.5 CF	0.9 AF	0.5 AF	0.3 AF
常態接着力	3.0 MB	3.0 MB	3.0 MB	3.1 MB	1.5 AF	1.5 AF	1.6 AF

(注) 単位 : K g / 2 5 m m

【0029】表3より、親水性成分を含有するポリウレタン化合物(A)-1を配合した本発明に係る接着剤(サンプル1~4)は、接着初期においてはある程度の負荷をかけた時点で凝集破壊を生じるものの、常態後はいずれも材料破壊しており、接着力が大きいことが分かる。これに対して、親水性成分を含有しないポリウレタン化合物(A)-2を配合した接着剤(比較サンプル1及び3)は、接着初期及び常態後ともに、いずれも軽負

荷の時点で界面剥離しており、接着力が小さいことが分かる。

【0030】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明に係る溶剤系2液型接着剤は、従来の溶剤系接着剤では接着が不充分であったオレフィン系樹脂含浸木質繊維製部材等の複合部材を大きな接着力で接着するなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。